Über

Oxyphosphazo-Verbindungen

und

Ester der N-Oxychlorphosphine

der

aromatischen Reihe.

Simon Nathansohn.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1898.

Über

Oxyphosphazo-Verbindungen

und

Ester der N-Oxychlorphosphine

der

aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Simon Nathansohn

aus

Hammerstein W/Pr.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1898.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

zugeeignet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0178

A. Michaelis und dessen Schüler, wie G. Schulze[1], Otto[2]), Herbst[3]), Heinrici[4]) haben gezeigt, dass die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die salzsauren Salze der aromatischen Amine eine allgemein gültige Methode zur Darstellung der N-Oxychlorphosphine[5]) ist.

Die primären N-Oxychlorphosphine, $R\,NH.\,PO\,Cl_2$, werden durch Wasser unter Bildung von salzsaurem Salz und Phosphorsäure zersetzt, von Ammoniak oder verdünntem Alkali dagegen in ein Salz der unbeständigen N-Phosphinsäure übergeführt. Ihre Alkyl- und Phenolester, die schön krystallisieren, sind leicht zu erhalten.

---

[1]) Berichte 26. 2937. und 27. 2572.

[2]) Berichte 28. 613 und 616.

[3]) Dissertation Rostock 1894.

[4]) Dissertation Rostock 1895.

[5]) A. Michaelis unterscheidet eigentliche Oxychlorphosphine und O- resp. N-Oxychlorphosphine. Bei ersteren ist der Rest des Phosphoroxychorids, $-PO\,Cl_2$ resp. $=PO\,Cl$, direkt an Kohlenstoff gebunden, z. B. $C_6\,H_5\,PO\,Cl_2$, Phenyloxychlorphosphin, bei letzteren durch Vermittelung von O oder N, z. B. $C_6\,H_5\,NH.\,PO\,Cl_2$ Anilin-N-Oxychlorphosphin.

Die secundären N-Oxychlorphosphine $(R NH)_2PO Cl$ sind gegen Wasser durchaus beständig und lassen sich aus Alkohol unverändert umkrystallisieren. In verdünntem Alkali sind sie löslich, und aus dieser Lösung werden die secundären N-Phosphinsäuren krystallinisch gefällt.

Durch Einwirkung der freien Amine werden einfache und gemischte tertiäre N-Phosphinoxyde der verschiedensten Art erhalten.

Michaelis und Otto[1] waren ausserdem durch Erhitzen des secundären N-Oxychlorphosphins des p- Chloranilin zu einem Derivat des Phosphorsäureimidoamids gelangt:

$(C_6H_4Cl.NH)_2POCl = HCl + C_3H_4ClN:PONHC_6H_4Cl$

eine Verbindung, die wir auch als substituiertes, Oxyphosphazobenzolanilid[2] $C_6H_5N:PO.NHC_6H_5$ auffassen können.

Diese überaus interessante Reaktion ist eingehend von Michaelis und dessen Schülern, wie Höffker[3], Silberstein[4], Danziger[5], Kahnemann[6],

---

[1]) Berichte 28. 616.

[2]) Die Namen Phosphazo- bezw. Oxyphosphazoverbindungen sollen offenbar eine äussere Analogie mit den Diazoverbindungen andeuten. Wir haben:

$C_6H_5N = N.Cl$ Diazobenzolchlorid.

$C_6H_5N = P.Cl$ Phosphazobenzolchlorid.

$C_6H_5N = PO.Cl$ Oxyphosphazobenzolchlorid.

Phosphazoverbindungen leiten sich vom Phosphortrichlorid, Oxyphosphazoverbindungen vom Phosphoroxychlorid ab.

[3]) Dissertation Rostock 1895.

[4]) Berichte 29. 716.

[5]) Dissertation Rostock 1897.

[6]) „ „ „ 1897.

an einer grossen Anzahl der verschiedensten Amine verfolgt worden, und es gelang zahlreiche, analoge Oxyphosphazoverbindungen darzustellen. Ein durch Toluol substituiertes Oxyphosphazobenzolchlorid, $C_6H_5N = PO.C_7H_7$, haben A. Michaelis und W. Rehse[1] erhalten.

Einer Anregung des Herrn Prof. Dr. Michaelis folgend, untersuchte ich, ob ein phenyliertes Phosphoroxychlorid, nämlich das Monophenylphosphorsäurechlorid, $C_6H_5O.POCl_2$, in analoger Weise mit salzsaurem Anilin reagiere, um ev. den Oxyphosphazobenzolphenylester $C_6H_5N=PO.OC_6H_5$ zu erhalten.

Diese Versuche liessen mich zunächst zu dem Anilin-N-Phosphinsäurephenylesterchlorid $C_6H_5NH.POCl.OC_6H_5$ gelangen. Mit Hülfe derartiger Esterchloride lassen sich leicht Ester der gemischten secundären N-Oxychlorphosphine darstellen. Auf anderem Wege kann man augenblicklich zu diesen Estern nicht gelangen, da gemischte secundäre N-Oxychlorphosphine aus brimären N-Oxychlorphosphinen, in Folge völliger Verharzung des Reaktionsgemisches, bisher nicht zu erhalten waren.

Zum Unterschiede von dem prim. Anilin-N-Oxychlorphosphin wird das Anilin-N-Phosphinsäurephenylesterchlorid von Wasser nicht zersetzt; auch ist der saure Anilin-N-Phosphinsäurephenylester, im Gegensatz zu der unbeständigen prim. N-Phosphinsäure, durchaus beständig. Aber das Phenylesterchlorid besitzt dennoch nicht die Beständigkeit des

[1]) Dissertation Rostock 1898.

secundären Anilin N-Oxychlorphosphins, da es z. B. von Alkohol leicht esterificiert wird und daher aus diesem nicht unverändert umkrystallisiert werden kann; auch konnte durch Erhitzen eine Oxyphosphazoverbindung nicht erhalten werden, denn es trat hierbei stets völlige Verharzung und unter Abgabe von Salzsäure Zerfall des Moleküls — an dem starken Geruch nach Monophenylphosphorsäurechlorid wahrnehmbar — ein. Eine grosse Anzahl zu diesem Zwecke unternommener Versuche, die sich unter einander teils durch Anwendung verschiedener Temperaturen, teils durch Benutzung eines Verteilungsmittels — Xylol hatte sich zu diesem Zwecke bei der Darstellung der Oxyphosphazoverbindungen besonders bewährt — unterschieden, ergaben stets das gleiche negative Resultat.

Da auf diesem Wege nicht zu dem Oxyphosphazobenzolphenylester zu gelangen war, so wurde versucht, das bisher unbekannte Oxyphosphazobenzolchlorid, $C_6H_5N = POCl$, darzustellen, um dann in diesem das Cl-Atom zu substituieren. Es gelang in der That, diesen Körper aus dem grauen, harzigen Reaktionsprodukt, das durch Einwirkung von einem Molekül Phosphoroxychlorid auf 1 Molekül salzsaurem Anilin bei Anwendung einer Temperatur von 180° entsteht, und das bereits A. Michaelis und G. Schulze[1] beobachtet hatten, zu isolieren[2].

---

[1]) Berichte 26. 2937.

[2]) Die Darstellungsmethode für das Oxyphosphazobenzolchlorid, die sich bisher am besten bewährte, ist im experimentellen Teile gegeben.

Die Bildungsweise des Oxyphosphazobenzolchlorides ist bisher noch nicht völlig aufgeklärt, insbesondere ist noch zweifelhaft, ob dasselbe direkt aus Phosphoroxychlorid und salzsaurem Anilin nach der Formel:

$C_6H_5NH_2HCl + POCl_3 = C_6H_5N:POCl + 3HCl$,

entsteht, oder ob der Mechanismus der Reaktion in zwei Phasen, bei denen das primäre N-Oxychlorphosphin als Zwischenprodukt auftritt, verläuft:

I. $C_6H_5NH_2.HCl + POCl_3 = C_6H_5NH.POCl_2 + 2HCl$.

II. $C_6H_5NH.POCl_2 = C_6H_5N:POCl + HCl$.

Letzterer Prozess wäre analog der Bildung des Oxyphosphazobenzolanilides, das zweifellos aus dem secundären Anilin-N-Oxychlorphosphin entsteht:

$(C_6H_5NH)_2POCl = C_6H_5N:PONHC_6H_5 + HCl$.

Hierfür scheint auch besonders zu sprechen, dass das primäre Anilin-N-Oxychlorphosphin längere Zeit für sich erhitzt — unter Entwickelung von Salzsäure und Abspaltung von Phosphoroxychlorid — eine geradezu quantitative Ausbeute von Oxyphosphazobenzolanilid giebt. Bei dieser Reaktion konnte nun zwar ein Zwischenprodukt nicht erhalten werden, und es ist daher ungewiss, ob das secundäre N-Oxychlorphosphin:

I. $2C_6H_5NH.POCl_2 = (C_6H_5NH)_2POCl + POCl_3$.

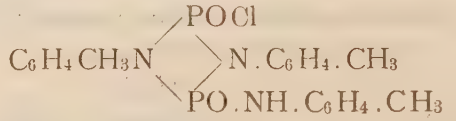
II. $(C_6H_5NH)_2POCl = C_6H_5N:PO.NH.C_6H_5 + HCl$,

oder das Oxyphosphazobenzolchlorid:

I. $C_6H_5NH.POCl_2 = C_6H_5N:POCl + HCl$.

II. $C_6H_5N:POCl + C_6H_5NH.POCl_2 = POCl_3 + C_6H_5N:PO.NHC_6H_5$,

den Übergang zu dem Oxyphosphazobenzolanilid vermittelt. Doch erscheint es durchaus nicht unwahrscheinlich, dass die Reaktion im Sinne letzterer Auffassung erfolgt, da ein Reaktionsgemisch aus einem Molekül salzsaurem p-Toluidin und einem Molekül Phosphoroxychlorid, dessen Temperatur allmählich auf 230° gesteigert wird, das Oxyphosphazoparatoluoltoluidchlorid:



$$C_6H_4CH_3N\begin{cases} POCl \\ N.C_6H_4.CH_3 \\ PO.NH.C_6H_4.CH_3 \end{cases}$$ enthält,

welches wahrscheinlich den Übergang vom Oxyphosphazoparatoluolchlorid zum Oxyphosphazoparatoluoltoluid vermittelt, und dass daher vielleicht das Oxyphosphazobenzolchlorid vom primären Anilin-N-Oxychlorphosphin zum Oxyphosphazobenzolanilidchlorid und damit zum Oxyphosphazobenzolanilid führt.

Die Oxyphosphazoverbindungen sind sämtlich Derivate des Phosphamids (oder Phosphorsäureimidoamids), $OP\begin{cases} NH_2 \\ NH \end{cases}$, das durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid und Behandlung der erhaltenen Masse mit Wasser, kohlensaurem Kalium und verdünnter Salpetersäure erhalten wird und von Wöhler und Liebig[1] sowie von Gerhardt[2] näher untersucht wurde. Es ist ein weisses und wie viele Oxyphosphazoverbindungen unlösliches Pulver, das von Reagentien nur sehr langsam verändert wird.

---

[1]) Ann. d. Chem. 11, 139.

[2]) Gerhardt, Ann. chem. phys. (3) 18, 188.

Die physikalischen Eigenschaften der Oxyphosphazoverbindungen, namentlich der hohe Schmelzpunkt und die Un- oder Schwerlöslichkeit lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass denselben ein höheres Molekulargewicht zukommt. Bei der Ermittelung desselben stiessen Michaelis und Silberstein[1] auf unerwartete Schwierigkeiten. Eine direkte Bestimmung etwa durch Gefrierpunktserniedrigung war bei den meisten hierher gehörigen Verbindungen der Un- oder Schwerlöslichkeit wegen nicht möglich. Bei den löslichen Derivaten wurden stets zu kleine Zahlen ermittelt, und es zeigte sich, dass auch bei einfachen, P und NHR enthaltenden Substanzen das Molekulargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung erheblich zu niedrig gefunden wurde.

Das Oxyphosphazobenzolchlorid erwies sich nun, da bei demselben die eben erwähnten Schwierigkeiten nicht auftraten und in Folge seiner beträchtlichen Löslichkeit in kaltem Eisessig (2 : 100), zu Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung besonders geeignet. Die erhaltenen Werte[2] zeigen unzweifelhaft, dass die Formel der Oxyphosphazoverbindungen verdoppelt werden muss. Als Constante des Eisessigs wurde 39 angenommen.

Aus der Lösung in Eisessig lässt sich das Oxyphosphazobenzolchlorid durch Ausfällen mit Wasser unverändert wiedergewinnen.

Aber auch die Reaktionen der Oxyphosphazoverbindungen sind nur bei Annahme des doppelten

[1]) Berichte 29, 716.

[2]) Vgl. pag. 12.

Oxyphosphazobenzolchlorid:
$C_6H_5N:POCl = 173{,}5$.

Substanz. g.	Eisessig. g.	Beobachtete Erniedrigung [1] in Thermometergraden.	Substanz auf 100 g. Eisessig.	Gefund. Molekulargewicht.
0,3938.	23,55.	0,1883.	1,672.	346.
0,4530.	22,11.	0,2068.	2,0488.	386.

Moleküls oder eines Vielfachen hiervon ohne Schwierigkeiten zu erklären. So die Existenz der von Michaelis und Silberstein erhaltenen Aethyl- und Phenolverbindungen:

$2\,C_6H_5N:PO\,NH\,C_6H_5 + C_2H_5OH$ oder C_6H_5OH,

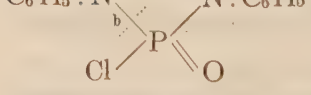
zu denen etzt noch der Phenylester:

$$2\,C_6H_5N:PO.O\,C_6H_5 + C_6H_5OH,$$

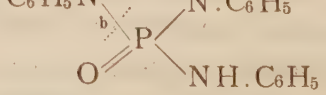
und ganz besonders die Verbindung:

$C_7H_7N:PO\,Cl + C_7H_7N:PO.NH\,C_7H_7$, hinzukommt.

Diesem Verhalten der Oxyphosphazoverbindungen trägt am besten ein — von A. Michaelis aufgestellter — viergliedriger, hypothetischer Ring Rechnung, in welchem abwechselnd Stickstoff- und



Oxyphosphazobenzolchlorid.

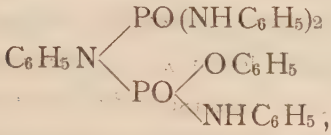


Oxyphosphazobenzolanilid.

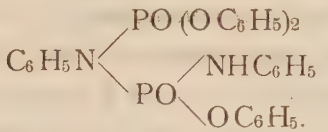
[1]) Arithmetisches Mittel aus zahlreichen Einzelmessungen.

Phosphoratom enthalten ist, und der wohl auch, da er alle bekannten Thatsachen leicht erklärt, der Wirklichkeit am ehesten entsprechen dürfte.

Bei der Addition von Alkohol oder Phenol kann entweder die Bindung a oder b aufgelöst werden. Im ersteren Fall erhielt Silberstein (bei der Einwirkung von Phenol) die noch complexe Verbindung:



in analoger Weise erhielt ich aus dem Oxyphosphazobenzolchlorid, indem gleichzeitig Substitution der Cl-Atome erfolgte, die Verbindung:

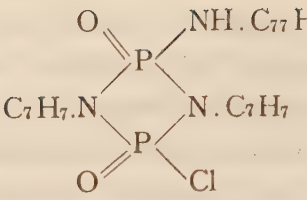


Im letzteren Fall zerfällt das Molekül, indem sich aus dem Oxyphosphazobenzolanilid 2 Moleküle des secundären Phosphinsäurephenylesters $(C_6H_5NH)_2PO.OC_6H_5$, aus dem Oxyphosphazobenzolchlorid durch Substitution und Addition 2 Moleküle des primären Phosphinsäurephenylesters $C_6H_5NH.PO(OC_6H_5)_2$ bilden.

Die Existenz der Verbindung

$$C_7H_7N:POCl + C_7H_7N:PO.NH.C_7H_7$$

ist ebenfalls nur bei Annahme des doppelten Moleküls oder eines Vielfachen hiervon zu erklären; bei Annahme der Ringbildung zwischen P- und N-atomen ist sie theoretisch vorauszusehen.

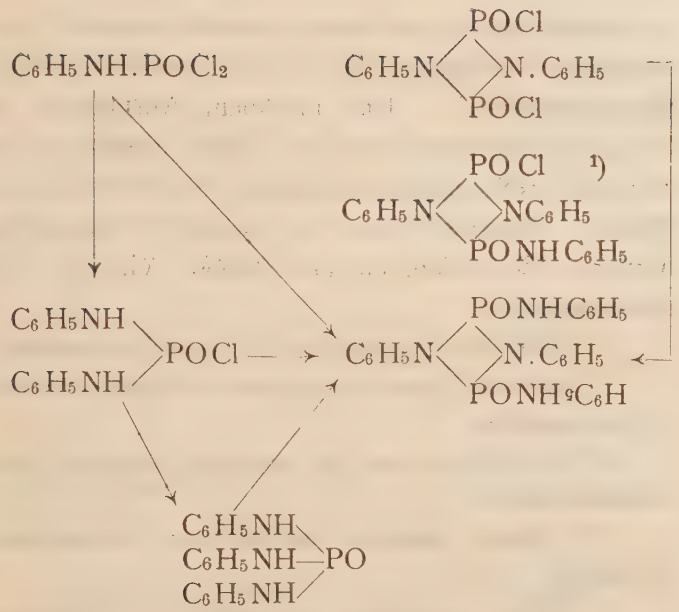


Sie bildet den Übergang vom Oxyphosphazoparatoluolchlorid zum Oxyphosphazoparatoluoltoluid.

Das Oxyphosphazobenzolchlorid ist ein überaus beständiger Körper, der bei gewöhnlichem Druck weder von Säuren noch von Alkalien verändert wird. Die Cl-Atome sind nicht leicht zu substituieren, auch gelingt es nicht — zum Unterschiede vom Oxyphosphazobenzolanilid — durch einfaches Lösen in Anilin das secundäre N-Oxychlorphosphin oder das tertiäre N-Phosphinoxyd zu erhalten.

Den Oxyphosphazobenzolphenylester zu erhalten, gelang nicht. Es tritt wohl Substitution der Cl-Atome ein, doch zu gleicher Zeit — unter Lösung der Bindung a oder auch b — noch Addition eines oder zweier Moleküle Phenol.

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Anilin oder salzsaures Anilin können nicht weniger als 6 verschiedene Phosphorstickstoffverbindungen erhalten werden. Das erste Einwirkungsprodukt ist immer das primäre N-Oxychlorphosphin, an das sich einerseits das secundäre N-Oxychlorphosphin und das tertiäre Phosphinoxyd, andererseits die Oxyphosphazoverbindungen anschliessen:



Im Laufe meiner experimentellen Arbeiten gelangte ich zu dem Phenylester des secundären Anilin-N-Oxychlorphosphins, $(C_6H_5NH)_2PO.OC_6H_5$, dessen Schmelzpunkt ich bei 179,5° fand. Diese Verbindung ist bereits auf anderem Wege von E. Silberstein[2] erhalten und bei 165° schmelzend beschrieben worden. Nachdem die Schmelzpunkte beider Körper an einem von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Thermometer nochmals bestimmt und bei 169° (Silberstein) und 179,5 gefunden waren, konnten eventuell beide Verbindungen isomer sein

[1]) Die p-Toluidinverbindung wurde erhalten.
[2]) Dissertation Rostock 1896, 25.

— bedingt durch eine unter einander räumlich verschiedene Anordnung der drei Cl-Atome im Phosphoroxychlorid. — Um hierüber Aufklärung zu erlangen, mussten zahlreiche Ester primärer und secundärer N-Oxychlorphosphine auf verschiedenen Wegen dargestellt und mit einander verglichen werden. Es gelangten aus diesem Grunde zur Untersuchung:

I. Esterchloride primärer N-Oxychlorphosphine.

II. Einfache Ester des primären Anilin-N-Oxychlorphosphins.

III. Gemischte Ester des primären Anilin-N-Oxychlorphosphins.

IV. Ester einfacher secundärer N-Oxychlorphosphine.

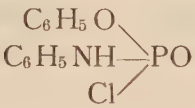
V. Ester gemischter secundärer N-Oxychlorphosphine.

Diese Vergleiche brachten für die Existenz einer Isomerie weitere Thatsachen nicht bei.

Experimenteller Teil.

I. Esterchloride primärer N-Oxychlorphosphine.

Anilin-N-Phosphinsäurephenylesterchlorid.



Trockenes, gepulvertes, salzsaures Anilin wurde mit Monophenylphosphorsäurechlorid[1] (1 Mol. auf 1 Mol.) versetzt, und diese dickflüssige Masse im Ölbade auf 160° erhitzt. Bei dieser Temperatur fand energische Einwirkung — unter Entweichen eines starken Salzsäurestromes — statt, die nach 4- bis 5stündigem Erhitzen beendet war. Der heisse Kolbeninhalt wurde in eine Schale gegossen, in der er bald zu einem

[1]) Das Monophenylphosphorsäurechlorid $C_6H_5O.POCl_2$ wurde nach der Vorschrift von Jacobsen (Ber. 8. 1521.) dargestellt. Es ist ein schweres, stark lichtbrechendes, nicht unangenehm riechendes Liquidum, das sich an feuchter Luft leicht zur entsprechenden Säure umsetzt. Siedepunkt 241—243°.

festen, schmutzig weissen Krystallkuchen erstarrte. Die zerriebene Masse wäscht man, zur Entfernung etwa nicht in Reaktion getretenen salzsauren Anilins, mit heissem Wasser aus und krystallisiert sie darauf aus Benzol um. Man erhält sehr kleine, weisse Nadeln, die sich nach der Analyse als Anilin-N-Phosphinsäurephenylesterchlorid, $C_6H_5NH.POCl.OC_6H_5$, erwiesen.

Die Analyse ergab folgende Daten:

I. 0,1479 g Substanz gaben 0,0813 AgCl.

II. 0,2276 g „ „ 11,4 ccm feuchten Stickstoff bei 27° und 763 mm Druck.

III. 0,1908 g Substanz gaben 9 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 759 mm Druck.

Gefunden:			Berechnet für:
I.	II.	III.	$C_{12}H_{11}NPClO_2$
Cl = 13,59	—	—	13,27 %
N = —	5,55	5,41	5,23 „

$$C_6H_5NH_2.HCl + C_6H_5O.POCl_2 = C_6H_5NHPOCl.OC_6H_5 + 2\,HCl.$$

Ausserordentlich leicht lässt sich das Anilin-N-Phosphinsäurephenylesterchlorid erhalten, indem man eine ätherische Anilinlösung (2 Mol.) in eine ätherische Lösung von Monophenylphosphorsäurechlorid (1 Mol.) einträgt:

$$C_6H_5O.POCl_2 + 2\,C_6H_5NH_2 = C_6H_5NH.POClOC_6H_5 + C_6H_5NH_2HCl.$$

Die Reaktion vollzieht sich momentan im Sinne dieser Gleichung. Nachdem der Äther verdunstet ist, wäscht man das salzsaure Anilin mit heissem

Wasser aus und krystallisiert das erhaltene Chlorid aus Benzol um.

Auch vom primären Anilin-N-Oxychlorphosphin gelangte ich in glatter Reaktion zum Anilin-N-Phosphinsäurephenylesterchlorid. Es wurde zu diesem Zwecke in Benzol suspendiertes Phenolnatrium (1 Mol.) in eine heisse Benzollösung des prim. N-Oxychlorphosphins (1 Mol.) eingetragen:

$$C_6H_5NH.POCl_2 + C_6H_5ONa =$$
$$C_6H_5NH.POCl.OC_6H_5 + NaCl.$$

Man filtriert vom ausgeschiedenen Chlornatrium ab und lässt aus der durch Abdampfen etwas konzentrierteren Lösung auskrystallisieren. Die erhaltenen Krystalle werden mit heissem Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert.

Das Anilin-N-Phosphinsäurephenylesterchlorid ist in Benzol und Äther leicht löslich und krystallisiert in sehr kleinen Nadeln, die bei 137° schmelzen. Von Wasser wird es nicht zersetzt, von Alkohol aber leicht esterificiert, da das Cl-Atom sehr leicht ersetzbar ist. Tritt an seine Stelle ein Alkylrest, so entstehen einfache oder gemischte Ester des primären Anilin-N-Oxychlorphosphins, z. B.

$$C_6H_5NH.PO\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5,\end{matrix}$$

tritt ein Aminrest ein, so werden Ester der einfachen oder gemischten secundären N-Oxychlorphosphine, z. B.

$$\begin{matrix}C_6H_5NH\\C_7H_7NH\end{matrix}\!\!>PO.OC_6H_5,$$

erhalten.

Beim Erhitzen des Anilin-N-Phosphinsäurephenylesterchlorides auf höhere Temperatur tritt völlige Verharzung ein. In verdünntem Alkali ist das Phenylesterchlorid löslich. Aus dieser Lösung wurde durch verdünnte Salzsäure der

saure Anilin-N-Phosphinsäurephenylester

gefällt. Diese Operation muss unter guter Kühlung vorgenommen werden, da sonst der Ester leicht schmierig ausfällt. Der entstandene Niederschlag wurde solange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis letzteres völlig chlorfrei ablief. Dann wurde aus einer Mischung von Alkohol und Äther umkrystallisiert.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1834 gr Substanz gaben 9,6 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 766 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_{12}NPO_3$
N = 5,88	5,62 %

I. $C_6H_5NH.POCl.OC_6H_5 + 2\,NaOH =$

$$C_6H_5NH.PO\begin{matrix}OC_6H_5\\ONa\end{matrix} + NaCl + H_2O$$

II. $C_6H_5NHPO\begin{matrix}OC_6H_5\\ONa\end{matrix} + HCl =$

$$C_6H_5NHPO\begin{matrix}OC_6H_5\\OH\end{matrix} + NaCl.$$

Der saure Anilin-N-Phosphinsäursphenylester krystallisiert in kleinen, farblosen Blättchen, die bei 134° schmelzen. Er ist in Äther schwer, in Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Sein Silbersalz wurde beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung des sauren Esters mit Silbernitratlösung gefällt. Es ist in Wasser schwerlöslich.

Bei der Analyse gaben:

0,2263 gr Substanz 0,0905 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_{11}NPAgO_3$
Ag = 30,09 %	30,33 %.

p-Toluidin-N-Phosphinsäurephenylesterchlorid

$$p\text{-}C_6H_4CH_3NH{-}P\begin{matrix}OC_6H_5\\Cl\end{matrix}O$$

wurde in analoger Weise wie die oben beschriebene Anilinverbindung erhalten. Besondes glatt geht die Umsetzung des Monophenylphosphinsäurechlorides mit freiem p-Toluidin in ätherischer Lösung von statten, während bei Anwendung der salzsauren Base die Reaktion erst bei sehr hoher Temperatur, und dann leicht Verharzung eintritt.

Elementaranalyse:

0,1383 g Substanz gaben 0,2822 g CO_2 und 0,0581 g H_2O.

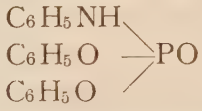
Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{13}NPClO_2$
C = 55,64	55,42 %
H = 4,66	4,62 „

Das p-Toluidin-N-Phosphinsäurephenylesterchlorid ist in Benzol und Äther leicht, in Alkohol nicht un-

verändert löslich. Es krystallisiert aus einer Mischung von Benzol und Petroläther in kleinen Stäbchen, die bei 77° schmelzen.

II. Einfache Ester des prim. Anilin-N-Oxychlorphosphins.

Anilin-N-Phosphinsäurephenylester.

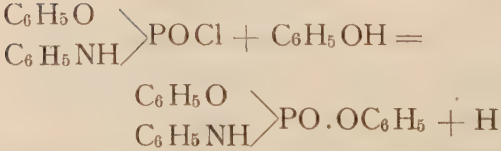


Anilin-N-Phosphinsäurephenylesterchlorid wurde mit wasserfreiem Phenol (1 Mol. auf 1 Mol.) gemischt und im Ölbade auf ca. 165° erhitzt, bis — nach etwa 15 Stunden — ein Entweichen von Salzsäure nicht mehr beobachtet werden konnte. Die Masse wurde dann zerrieben, zur Entfernung etwa nicht zur Reaktion gekommenen Phenoles mit heissem Wasser tüchtig ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Analyse:

0,2268 g Substanz gaben 8,4 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 759 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{16}NPO_3$
N = 4,19	3,92%



Der Anilin-N-Phosphinsäurephenylester krystallisiert in Blättchen und schmilzt bei 129°. Er ist

identisch mit dem von Schulze aus dem primären Anilin-N-Oxychlorphosphin erhaltenen Phenylester.

III. Gemischte Ester des prim. Anilin-N-Oxychlorphosphins.

Anilin-N-Phosphinsäureäthylphenylester.

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} \!\!\rangle PO$$

Diese Verbindung entsteht beim Lösen des Anilin-N-Phosphinsäurephenylesterchlorides in Äthylalkohol.

Elementaranalyse:

I. 0,2825 g Substanz gaben 0,6307 g CO_2 und 0,1503 g H_2O.

II. 0,2121 g Substanz gaben 10 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 766 mm Druck.

III. 0,1885 g Substanz gaben 8,8 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 765 mm Druck.

IV. 0,176 g Substanz gaben 0,0703 g $Mg_2P_2O_7$.

	Gefunden:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	$C_{14}H_{16}NPO_3$
C =	60,88—	—	—		60,65%
H =	5,91—	—	—		5,78 „
N =	—	5,38; 5,35	—		5,05 „
P =	—	—	—	11,15	11,19 „

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5O \end{matrix} \!\!\rangle POCl + C_2H_5OH =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5O \end{matrix} \!\!\rangle PO.OC_2H_5 + HCl.$$

Der Anilin-N-Phosphinsäureäthylphenylester ist in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich; er krystallisiert in schönen, farblosen Nadeln, die bei 120° schmelzen. Gegen Säuren und Alkalien ist er bei gewöhnlichem Druck sehr beständig

Anilin-N-Phosphinsäure- m-Kresylphenylester.

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5O \\ m\text{-}C_6H_4CH_3O \end{matrix} \Big\rangle PO$$

In Benzol suspendiertes, frisch bereitetes m-Kresolnatrium (1 Mol.) wurde in eine heisse Benzollösung des Anilin-N-Phosphinsäurephenylesterchlorides (1 Mol.) eingetragen, und das ausgeschiedene Chlornatrium abfiltriert. Das durch Abdampfen etwas konzentrierte Filtrat lässt man krystallisieren, wäscht die erhaltenen Krystalle mit heissem Wasser, um die letzten Spuren von m-Kresol und Chlornatrium zu entfernen und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2428 g Substanz gaben 9,1 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 748 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_{19}H_{18}NPO_3$
N = 4,37	4,13 %

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5O \end{matrix} \Big\rangle POCl + C_7H_7ONa =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5O \end{matrix} \Big\rangle PO.OC_7H_7 + NaCl.$$

Der Ester ist in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich; aus verdünntem Alkohol krystallisiert er in farblosen, kleinen Rhomben. Schmelzpunkt 106°.

Völlig identisch in Krystallform und Schmelzpunkt erwies sich der aus primärem Anilin-N-Oxychlorphosphin — auf das zunächst m-Kresolnatrium (1 Mol.) und dann Phenolnatrium (1 Mol.) eingewirkt hatte — erhaltene analoge Ester.

I. $C_6H_5NHPOCl_2 + C_7H_7ONa =$

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_7H_7O \end{matrix}\!\!>\!POCl + NaCl$$

II. $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_7H_7O \end{matrix}\!\!>\!POCl + C_6H_5ONa =$

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_7H_7O \end{matrix}\!\!>\!PO.OC_6H_5 + NaCl.$$

IV. Ester einfacher secundärer N-Oxychlorphosphine.

Dianilin-N-Phosphinsäurephenylester

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \\ C_6H_5O \end{matrix}\!\!>\!PO$$

wurde durch Einwirkung von frisch fraktioniertem Anilin (4 Mol.) auf Monophenylphosphorsäurechlorid (1 Mol.) dargestellt. Beim Mischen beider Verbindungen trat starke Wärmeentwickelung auf, indem sich zunächst durch Substitution des einen Cl-Atoms das Anilin-N-Phosphinsäurephenylesterchlorid bildete. Erhitzt man dann die Masse kurze Zeit zum Sieden,

so wird auch das andere Cl-Atom substituiert. Die heisse Schmelze wurde in kaltes, mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, gepulvert und schliesslich, um das salzsaure Anilin zu entfernen, auf dem Dampfbade mit Wasser ausgekocht. Das erhaltene chlorfreie Produkt wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Elementaranalyse:

I. 0,1432 g Substanz gaben 0,3487 g CO_2 und 0,0656 g H_2O.

II. 0,2410 g Substanz gaben 19,1 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 761 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_{18}H_{17}N_2PO_2$
C =	66,41	—	66,66 %
H =	5,08	—	5,24 „
N =	—	8,99	8,64 „

Die Bildung des Esters geschah also im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_5OPOCl_2 + 4\ C_6H_5NH_2 = \begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!PO.OC_6H_5 + 2\ C_6H_5NH_2.HCl.$$

Der Dianilin-N-Phosphinsäurephenylester krystallisiert in feinen Nadeln, die bei 179,5° schmelzen.[1])

Die Verbindung hätte identisch sein müssen mit der von Silberstein aus dem sekundären Anilin-N-Oxychlorphosphin durch Einwirkung von Phenol erhaltenen. Da aber deren Schmelzpunkt bei 165° an-

[1]) Bestimmt mit einem von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Thermometer.

gegeben ist, so wurde der Controlle wegen der Ester nach letzterer Methode nochmals dargestellt.

Zur Darstellung des dazu notwendigen Dianilin-N-Oxychlorphosphins wurden nach Vorschrift von Michaelis und Silberstein zwei Moleküle trockenes, salzsaures Anilin mit einem Molekül Phosphoroxychlorid und einem diesem gleichen Volumen Xylol versetzt. Diese Mischung wurde nach 40stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade noch solange im Ölbade einer Temperatur von 150° ausgesetzt, bis ein klares, hellgelbes Öl entstanden war. Dieses wurde in Wasser gegossen und ausgekocht, wobei es zu einem fast weissen Pulver erhärtete, das aus möglichst wenig heissem Alkohol umkrystallisiert wurde. Es wurde so eine gute Ausbeute an sekundärem Anilin-N-Oxychlorphosphin erhalten. Auf dessen Lösung in Benzol liess ich frisch bereitetes Phenolnatrium (1 Mol. auf 1 Mol.) einwirken. Das ausgefallene Chlornatrium wurde abfiltriert, und die aus der durch Abdampfen etwas konzentrierteren Lösung erhaltenen Krystalle, nach dem Waschen mit heissem Wasser, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Elementaranalyse:

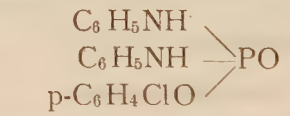
0,1965 g Substanz gaben 0,4801 g CO_2 und 0,0926 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{17}N_2PO_2$
C = 66,63	66,66 %
H = 5,24	5,24 „

Der so erhaltene Dianilin-N-Phosphinsäurephenylester krystallisierte ebenfalls in feinen Nadeln, die aber bei 169° schmolzen.[1])

Ob in der That die bei diesen Estern beobachtete Differenz der Schmelzpunkte in einer Isomerie beider Verbindungen oder in einem zufälligen Fehler — der niedriger schmelzende Körper könnte z. B. eine ganz geringe, analytisch nicht nachweisbare Verunreinigung enthalten, die durch Krystallisation zu entfernen bisher nicht gelang — beruht, ist bisher noch nicht entschieden. Doch die letztere Auffassung möchte ich für die wahrscheinlichere halten, da die zahlreichen, auf verschiedenen Wegen dargestellten, und verglichenen, analogen Verbindungen Unterschiede niemals erkennen liessen, und da der von Silberstein — bei 165° schmelzend — beschriebene Ester nach meinem Befunde (S. P. 169°) das Bestreben zeigt seinen Schmelzpunkt zu erhöhen.

Dianilin-N-Phosphinsäure-p-chlorphenylester.



Dieser Ester wurde in analoger Weise, wie der oben beschriebene, durch Einwirkung von frisch bereitetem p-Chlorphenolnatrium auf sekundäres Anilin-N-Oxychlorphosphin erhalten. Es wurde wieder in Benzollösungen gearbeitet.

---

[1]) Bestimmt mit einem von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Thermometer.

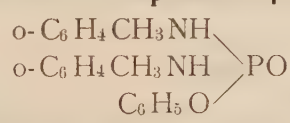
Die Analyse ergab folgende Werthe: 0,1344 g Substanz gaben 9,5 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 748 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{16}N_2PClO_2$
N = 8,18	7,81 %

Der Ester ist in Benzol, Äther und Alkohol leicht löslich und krystallisiert aus letzterem in schönen, tafelförmigen Krystallen, die bei 167—168° schmelzen.

Herr M. Rocholl stellte gleichzeitig aus dem p-Chlorphenylphosphorsäurechlorid $C_6H_4ClO.POCl_2$ durch Einwirkung von Anilin (4 Mol. auf 1 Mol.) einen Ester gleicher Zusammensetzung dar, der sich in Krystallform und Schmelzpunkt dem eben beschriebenen völlig identisch erwies.

Di-o-toluidin-N-Phosphinsäurephenylester.



Zu Monophenylphosphorsäurechlorid (1 Mol.) wurde frisch destilliertes o-Toluidin (4 Mol.) hinzugegeben, und die Mischung kurze Zeit über freier Flamme zum Sieden erhitzt.

Die weitere Verarbeitung der Masse geschah in der bei dem analogen Dianilin-N-Phosphinsäurephenylester angegebenen Weise.

Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0,1191 g Substanz ergaben 10,1 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 741 mm Druck.

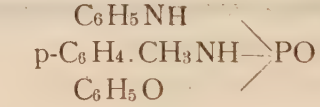
Gefunden:	Berechnet für: $C_{20}H_{21}N_2PO_2$
N = 8,18	7,95%.

Die Verbindung schmilzt bei 157,5° und krystallisiert aus Alkohol in kräftigen Stäbchen.

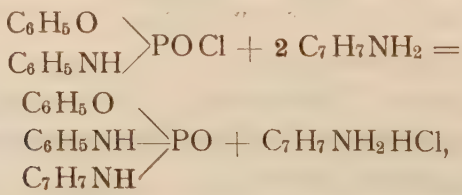
Auch aus dem sekundären o-Toluidin-N-Oxychlorphosphin, das in der beim sekundären Anilin-N-Oxychlorphosphin angegebenen Weise erhalten wurde, stellte ich mittelst Phenolnatrium denselben Ester dar. Schmelzpunkt und Krystallform desselben stimmten mit den obigen Angaben völlig überein.

V. Ester gemischter sekundärer N-Oxychlorphosphine.

Anilin-p-Toluidin- N-Phosphinsäurephenylester.



Die Verbindung wurde sowohl durch Zusammenschmelzen des Anilin-N-Phosphinsäurephenylesterchlorides mit p-Toluidin,



als auch des p-Toluidin-N-Phosphinsäurephenylesterchlorides mit Anilin,

$$\begin{matrix} C_7H_7NH \\ C_6H_5O \end{matrix} \Big\rangle PO\,Cl + 2\,C_6H_5NH_2 =$$

$$\begin{matrix} C_7H_7NH \\ C_6H_5O \\ C_6H_5NH \end{matrix} \Big\rangle PO + C_6H_5NH_2 . HCl,$$

erhalten.

Elementaranalyse:

0,2240 g Substanz gaben 0,5522 g CO_2 und 0,1139 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{19}H_{19}N_2PO_2$
C = 67,23	67,45 %
H = 5,65	5,62 „

Der Ester ist in Benzol, Äther und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiert aus der alkoholischen Lösung in kleinen, radial geordneten, farblosen Nadeln, die bei 136—137° schmelzen.

Die nach den beiden verschiedenen Darstellungsmethoden erhaltenen Produkte erwiesen sich in Krystallform und Schmelzpunkt völlig identisch.

Oxyphosphazo-Verbindungen.

Oxyphosphazobenzolchlorid.

$$\begin{matrix} & O = P.Cl & \\ C_6H_5.N & \diagup\!\!\diagdown & N.C_6H_5 \\ & O = P.Cl & \end{matrix}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung möchte ich folgende Vorschrift, die 25% der theoretischen Ausbeute sichert, als zuverlässig empfehlen:

43 g trockenes, gepulvertes, salzsaures Anilin und 60 g Phosphoroxychlorid[1])
(d. i. 1 Mol. $C_6H_5NH_2$. HCl auf 1,2 Mol. $POCl_3$) werden in einen Kolben gebracht, der — um Zutritt von feuchter Luft zu vermeiden — mit einem auf kurzem Steigrohr befestigten Chlorcalciumrohr verschliessbar ist. Diese Mischung wird im Ölbade 15 Stunden auf 120° erhitzt, dann erhöht man die Temperatur, und zwar etwa 24 Stunden auf 150° und je 15 Stunden auf 170 und 200°. Die Temperatursteigerungen werden erst immer dann vorgenommen, wenn ein Entweichen von Salzsäure nicht mehr zu bemerken ist. Die noch heisse Masse wird hierauf vorsichtig in kaltes Wasser gegossen und auf dem Wasserbade ausgekocht. Hierbei zersetzt sich das primäre Anilin-N-Oxychlorphosphin unter lebhafter Reaktion, und man erhält ein weissgraues, kaum backiges Pulver, das aus dem Oxyphosphazobenzolchlorid und einem in Benzol völlig unlöslichen Harz besteht. Dieses Pulver wird getrocknet und am Rückflusskühler mit etwa dem dreifachen Volumen Benzol ausgekocht. Die Benzollösung wird von dem an den Kolbenwandungen haftenden Harze abgegossen und letzteres mit geringeren Mengen Benzol noch zweimal ausgezogen. Aus den vereinigten Auszügen krystallisiert das Oxy-

[1]) Das zur Darstellung der Oxyphosphazoverbindungen benutzte Phosphoroxychlorid muss vollkommen rein sein und darf nicht, wie dies häufig vorkommt, von seiner Gewinnung als Nebenprodukt her, Thionylchlorid, Benzoylchlorid etc. enthalten. Die Darstellung geschieht am besten aus PCl_3 und chlorsaurem Kali nach der Methode von Derwin. (Michaelis, Anorg. Chemie 4 (2) 1523).

phosphazobenzolchlorid in harten, fest an den Wandungen des Gefässes anhaftenden Krusten, die zerrieben und mit wenig kaltem Alkohol mehrmals gewaschen ein blendend weisses Pulver liefern, das zur Analyse aus Benzol oder Alkohol umzukrystallisieren ist.

Elementaranalyse:

I. 0,1746 g Substanz gaben 0,2648 g CO_2 und 0,0468 g H_2O.

II. 0,1216 g Substanz gaben 8,6 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 762 mm Druck.

III. 0,1989 g Substanz gaben 13,8 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 765 mm Druck.

IV. 0,3953 g Substanz gaben 0,2523 g $Mg_2P_2O_7$

V. 0,3953 g „ „ 0,3231 g Ag Cl.

	Gefunden:					Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{12}H_{10}N_2P_2Cl_2O_2$.
C =	41,36	—	—	—	—	41,44%
H =	2,97	—	—	—	—	2,88 „
N =	—	8,30	8,21	—	—	8,06 „
P =	—	—	—	17,80	—	17,86 „
Cl =	—	—	—	—	20,21	20,46 „

$$2\,C_6H_5NH_2.HCl + 2\,POCl_3 = C_6H_5N.\underset{Cl.P:O}{\overset{Cl.P:O}{\diamond}}N.C_6H_5 + 4\,HCl.$$

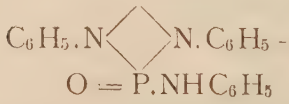
Das Oxyphosphazobenzolchlorid ist in Äther unlöslich, in Alkohol, Benzol und Eisessig schwer lös-

lich. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert es in sehr kleinen, farblosen, glänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 228°.

In welcher Weise die Bildung des Oxyphosphazobenzolchlorides vor sich geht, konnte bisher noch nicht aufgeklärt werden. Es wurde stets in einem Reaktionsgemisch aus je einem Molekül Phosphoroxychlorid und salzsaurem Anilin, selbst wenn von letzterem ein kleiner Überschuss angewandt war, sobald die Temperatur über 150° gestiegen, angetroffen. Ein Überschuss an Phosphoroxychlorid vermehrte die Ausbeute wesentlich. Aus dem primären Anilin-N-Oxychlorphosphin war das Oxyphosphazobenzolchlorid bisher nicht zu erhalten.

Erhitzt man dieses für sich 24 Stunden auf 160 bis 170°, so entweicht eine grosse Menge Salzsäure, und es entsteht unter Abspaltung von Phosphoroxychlorid in fast quantitativer Ausbeute Oxyphosphazobenzolanilid, das in krystallinischen, harten Massen sich hierbei ausscheidet.

$$4\,C_6H_5NH.POCl_2 =$$



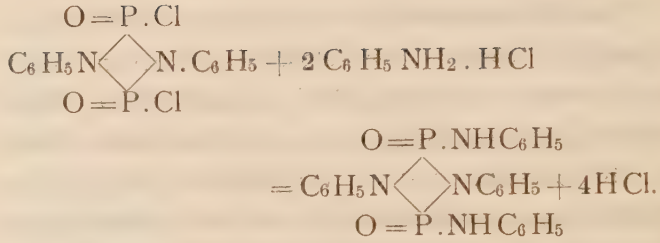
$$+\,2\,HCl + 2\,POCl_3.$$

Beim Erhitzen des primären Anilin-N-Oxychlorphosphosphins mit Zusatz eines Verteilungsmittels, wie Xylol, trat völlige Verharzung ein.

Das Oxyphosphazobenzolchlorid ist ein überaus beständiger Körper, der selbst beim Kochen weder von Salzsäure noch von Alkali verändert wird. Beim Erhitzen mit Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr auf 170° zersetzt es sich. Die beiden Cl-Atome des Oxyphosphazobenzolchlorides sind nur schwierig zu substituieren; auch ist die Bindung zwischen P- und N-Atomen eine überaus feste, da es sich z. B. sowohl in Anilin als auch Phenol beim Erhitzen zwar löst, aber unverändert wieder ausscheidet. Zur Darstellung des

Oxyphosphazobenzolanilides

wurde 1 Molekül Oxyphosphazobenzolchlorid mit 2 Molekülen trockenem, gepulvertem, salzsaurem Anilin gemischt und hierzu soviel Xylol hinzugefügt, dass eine dickflüssige Masse entstand. Diese wurde am Steigrohr im Ölbade auf 150 und dann auf 180° erhitzt, bis sie völlig in eine weisse, krümelige Masse umgewandelt war. Diese wurde mit Wasser mehrere Stunden auf dem Dampfbade ausgekocht, um das noch vorhandene Xylol zu verjagen. Das resultierende, weisse Pulver wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und dann am Rückflusskühler zweimal längere Zeit mit Alkohol und einmal mit Äther ausgekocht. Es hinterblieb ein sandartiges, feines, weisses, chlorfreies Pulver, welches in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war und erst bei 357° zu einem gelblichen Öle schmolz.



Das Oxyphosphazobenzolanilid lässt sich am leichtesten nach der von Michaelis und Silberstein[1] angegebenen Methode durch Erhitzen des secundären Anilin-N-Oxychlorphosphins erhalten.

Oxyphosphazobenzolpiperidid.

Oxyphosphazobenzolchlorid (1 Molekül) wurde mit trockenem, salzsaurem Piperidin (2 Moleküle) gemischt und hierzu soviel Xylol hinzugefügt, dass eine flüssige, homogene Masse entstand. Diese wurde am Steigrohr im Ölbade 24 Stunden auf 150° und dann 30 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte aus der Xyllollösung eine Verbindung aus, die aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert wurde.

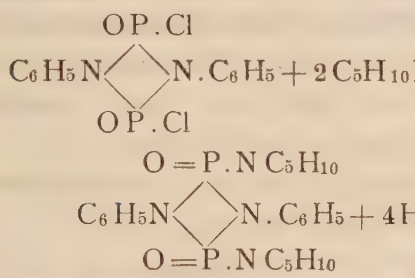
Analyse:

0,1108 g Substanz gaben 12 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 757 mm Druck.

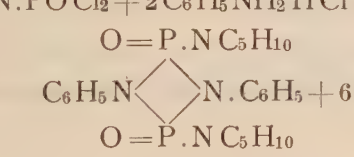
[1]) Berichte 29. 716.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{22}H_{30}N_4P_2O_2$
N = 12,80	12,61%

Es war daher das Oxyphosphazobenzolpiperidid entstanden:



Die Verbindung schmilzt bei 223° und krystallisiert aus Alkohol in farblosen, wohl ausgebildeten Rhomben. Sie ist bereits von Kahnemann[1] durch Erhitzen des primären Piperidin-N-Oxychlorphosphins mit salzsaurem Anilin erhalten worden:



Einwirkung von Phenolnatrium auf Oxyphosphazobenzolchlorid.

Oxyphosphazobenzolchlorid (1 Molekül) wurde in Phenolnatrium (2 Moleküle), welches in wasserfreiem Benzol suspendiert war, eingetragen. Es trat

[1]) Dissertation Rostock 1897.

Lösung und Abscheidung von Chlornatrium ein, das durch Filtration entfernt wurde. Aus dem Filtrate, das eine grössere Menge harziger Substanzen enthielt, krystallisierte eine chlorfreie Verbindung aus, die bei 129° schmolz und in farblosen Blättchen krystallisierte. Krystallform und Schmelzpunkt wiesen demnach offenbar auf den Anilin-N-Phosphinsäurephenylester $C_6H_5NHPO(OC_6H_5)_2$ hin. Diese Annahme wurde durch die Analyse zur Gewissheit.

0,1173 g Substanz gaben 4,2 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 764 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{16}NPO_3$
N = 4,27.	3,92%.

Es waren daher durch die Einwirkung von Phenolnatrium, das während der Reaktion im Überschusse wirkte, nicht nur die beiden Cl-Atome des Oxyphosphazobenzolchlorides durch Phenylreste substituiert worden, sondern es hatten sich auch 2 Moleküle Phenol unter Spaltung des Phosphorstickstoffringes angelagert.

$$C_6H_5N\begin{matrix}O=P.Cl\\ \diagup\\ \diagdown\\ O=P.Cl\end{matrix}N.C_6H_5 + 2C_6H_5ONa + 2C_6H_5OH =$$
$$2C_6H_5NH.PO(OC_6H_5)_2 + 2NaCl.$$

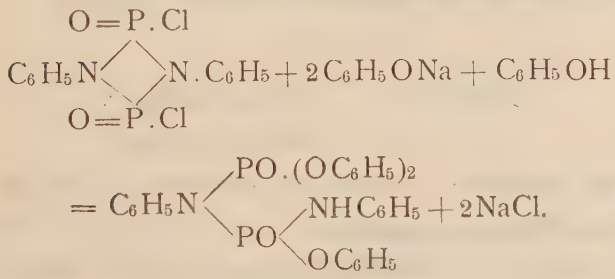
Um diese Spaltung des Ringes zu vermeiden, trug ich darauf in eine Lösung des Oxyphosphazobenzolchlorides das Phenolnatrium in kleinen Portionen

ein, um Ersteres stets im Überschuss zu haben. Es wurde in wasserfreiem Benzol gearbeitet. Nachdem das ausgeschiedene Chlornatrium abfiltriert war, krystallisierte aus dem Filtrat, das eine grössere Menge harziger Substanzen enthielt, eine chlorfreie Verbindung aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

I. 0,1327 g Substanz gaben 0,3139 g CO_2 und 0,0579 g H_2O.

II. 0,1728 g Substanz gaben 7,8 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 759 mm Druck.

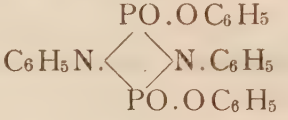
	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{30}H_{26}N_2P_2O_5$
C =	64,51	—	64,75 %
H =	4,84.		4,68 „
N =	—	5,31.	5,03 „



Auch bei dieser Reaktion war also nicht nur Substitution der Cl-Atome, sondern auch unter Aufspaltung des Ringes Addition von einem Molekül Phenol erfolgt.

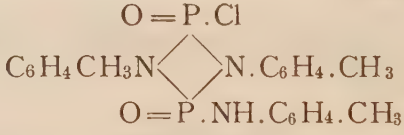
Dieses Phenylderivat des Oxyphosphazobenzolchlorides ist in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Aus Alkohol krystallisiert es in prächtigen, kleinen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 185° schmelzen.

Zahlreiche Versuche, die zur Darstellung des Oxyphosphazobenzolphenylesters,



führen sollten, und bei denen peinlichst jede Spur von freiem Phenol oder Wasser vermieden wurde, lieferten stets entweder die zuletzt beschriebene additionelle Verbindung oder nur harzige Massen.

Oxyphosphazoparatoluoltoluidchlorid.



30 g trockenes, gepulvertes, salzsaures p-Toluidin und 38 g Phosphoroxychlorid
(d. i. 1 Mol. $C_6H_4.CH_3NH_2$-HCl auf 1,2 Mol. $POCl_3$) wurden in einen Kolben gebracht, der, um Zutritt von feuchter Luft zu vermeiden, mit einem, auf kurzem Steigrohr befestigten Chlorcalciumrohr verschliessbar war. Diese Mischung wurde zunächst 15 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, und darauf im

Ölbade die Temperatur anfangs sehr allmählich bis auf 180° gesteigert. Eine Erhöhung der Temperatur wurde erst immer dann vorgenommen, wenn ein Entweichen von Salzsäure nicht mehr beobachtet werden konnte. Schliesslich wurde die Masse noch 24 Stunden auf 230° erhitzt. Die weitere Verarbeitung derselben, die zum grössten Teile harzige Substanzen enthält, durch Auskochen mit Wasser und Ausziehen mit Benzol geschah in der beim Oxyphosphazobenzolchlorid angegebenen Weise. Aus der Benzollösung krystallisierte eine Cl-haltige Verbindung, die nach mehrmaligem Auswaschen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Benzol bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

I. 0,1488 g Substanz gaben 0,3093 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.

II. 0,1641 g Substanz gaben 0,0541 g AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_{21}H_{22}N_3P_2ClO_2$
C =	56,68	—	56,56%
H =	5,20	—	4,93 „
Cl =	—	8,10	7,97 „

$$3\,C_6H_4CH_3NH_2.HCl + 2\,POCl_3 =$$

$$C_6H_4CH_3N\begin{array}{c}O=P.Cl\\ \diagup\quad\diagdown\\ O=P.NH.C_6H_4CH_3\end{array}N.C_6H_4CH_3 + 8\,HCl.$$

Das Oxyphosphazoparatoluoltoluidchlorid schmilzt erst bei 336°. Es ist in Benzol und in Alkohol löslich, doch bedeutend schwerer wie das Oxyphosphazobenzolchlorid. Ob bei der Bildung dieses Körpers, der den Übergang vom Oxyphosphazoparatoluolchlorid zum Oxyphosphazoparatoluoltoluid vermittelt, Zwischenprodukte auftreten, oder ob er nebst anderen Verbindungen direkt aus salzsaurem p-Toluidin und Phosphoroxychlorid entsteht, ist noch nicht mit Sicherheit zu entscheiden.

Vorliegende Arbeit ist im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock ausgeführt worden.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis für die mir in liebenswürdiger Weise gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.